

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-203120

(43)Date of publication of application : 09.09.1986

(51)Int.Cl.

C08G 59/42

(21)Application number : 60-043084

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1985

(72)Inventor : WADA ARIHIRO

(54) CURING AGENT FOR EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled curing agent which can be easily handled and gives a cured epoxy resin of a high glass transition point, obtained by copolymerizing dicyclopentadiene with maleic anhydride.

CONSTITUTION: Purified dicyclopentadiene is copolymerized with maleic anhydride at 200W300° C for 0.5W12hr in the presence of, if necessary, a solvent (e.g., benzene) to obtain a curing agent for epoxy resin, comprising a reaction product of a number-average MW of 300W5,000 and an acid value of 50W700. 100pts.wt. epoxy resin of an epoxy equivalent weight of 170W300 is mixed with 50W200pts.wt. said curing agent and a cure accelerator (e.g., triethylamine) and the obtained mixture is cured by heating at 100W200° C for 1W3hr to obtain a cured epoxy resin of a glass transition point $\geq 200^{\circ}$ C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-203120

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 59/42

識別記号

庁内整理番号
6946-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂用硬化剤

⑯ 特 願 昭60-43084

⑰ 出 願 昭60(1985)3月5日

⑱ 発 明 者 和 田 有 弘 徳山市若草町6-37番地

⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂用硬化剤

2. 特許請求の範囲

(1) ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸との重合反応により得られる反応生成物を有することを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤。

(2) 前記反応生成物は、数平均分子量が300～5000であり、その酸価が50～700である前記特許請求の範囲第1項に記載のエポキシ樹脂用硬化剤

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、エポキシ樹脂用硬化剤に関し、さらに詳しく言うと、高いガラス転移点を有するエポキシ樹脂硬化物を与えるエポキシ樹脂用硬化剤に関するものである。

〔従来技術およびその問題点〕

従来、エポキシ樹脂の硬化剤として種々の化合物が知られているが、比較的穏和な条件を採用す

ることができることから、広く使用される硬化剤として、無水マレイン酸や無水フタル酸が公知である。

しかしながら、これらの硬化剤を用いて得られるエポキシ樹脂硬化物は、ガラス転移点が120～170℃と低いために、エポキシ樹脂の用途が限定されることが多かった。

また、高いガラス転移点を有するエポキシ樹脂硬化物を得ることを目的として使用される硬化剤として、無水ピロメリット酸が知られている。

しかしながら、この無水ピロメリット酸は、融点が286℃と高く、エポキシ樹脂の通常の硬化温度(170℃付近)と差が有りすぎるために、未熔融の無水ピロメリット酸と未硬化のエポキシ樹脂との相溶性がきわめて悪く、実際上は殆ど使用されていないのが現状である。このため、この無水ピロメリット酸に無水マレイン酸または無水フタル酸を混合して、硬化剤とすることが試みられている。

しかしながら、硬化剤の融点とエポキシ樹脂の

硬化温度とを調和させるためには、前記無水ピロメリット酸と前記無水マレイン酸または無水フタル酸との煩雑な混合操作を必要とし、しかも必ずしも均一な混合物が得られるとは限らない。また、無水ピロメリット酸は、吸湿性が極めて大きいから、無水ピロメリット酸を有する硬化剤の製造、取り扱いに予想以上の注意を払わねばならない。

この発明は、前記事情に基づいてなされたものであり、エポキシ樹脂硬化物のガラス転移点が200℃を越えるエポキシ樹脂硬化物を得ることができ、容易に製造することができる、取り扱いの簡単なエポキシ樹脂用硬化剤を提供することを目的とする。

〔前記問題点を解決するための手段〕

前記問題点を解決するために、この発明者らが鋭意研究したところ、意外にも、公知の高分子化合物がエポキシ樹脂の硬化剤として好適であり、しかも、その高分子化合物は製造および取り扱い共に簡単であることを見出してこの発明に到達し

た。反応生成物中には、ジシクロペンタジエンが熱分解して生成するシクロペンタジエンのホモ重合体を含んでいる可能性もある。もっとも、この発明のエポキシ樹脂用硬化剤として好適な反応生成物とするためには、たとえばこの反応生成物の数平均分子量は300～5000、特に500～2000であるのが好ましく、また、この反応生成物中の無水マレイン酸成分が、酸価で50～700、特に100～500となるように含まれているのが好ましい。

このエポキシ樹脂用硬化剤として前記のように好適な反応生成物とするための重合反応条件として、たとえば、ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸とを加熱する温度が、200～300℃、特に好ましくは250～280℃であり、また、重合反応時間は、0.5～12時間、特に好ましくは3～5時間である。

なお、共重合反応に際し、溶媒は必ずしも必要ではなく、反応温度の制御、モノマーの分散等の必要のために溶媒を使用するときは、たとえばベ

た。

この発明の概要は、ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸との重合反応により得られる反応生成物を有することを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤である。

前記ジシクロペンタジエンおよび無水マレイン酸それ自体は公知の化合物であり、この発明に関して、前記二種の化合物に特別な限定はない。ただし、ジシクロペンタジエンおよび無水マレイン酸のいずれも、重合反応に先立ち十分に精製しておくのが好ましい。未精製のままジシクロペンタジエンと無水マレイン酸とを重合反応させると、副反応が生起して好適な反応生成物を得ることができないことがある。

前記反応生成物は、ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸との公知の共重合反応により得られるものである。この反応生成物は、公知の共重合反応により得られる類には、未だその構造についての定説がなく、ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸との共重合体と推定されるものの、この

ンゼン、トルエン、キシレン等を使用するのが良い。

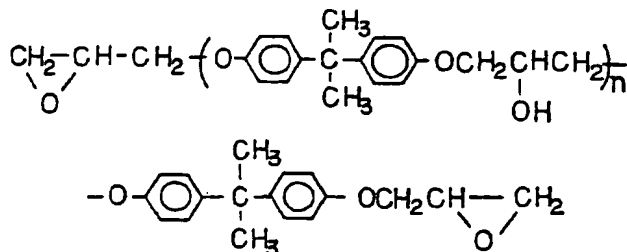
また、この共重合反応は、触媒を特に必要としない。

この発明に係るエポキシ樹脂用硬化剤は、共重合に際して溶媒を使用しないときには前記ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸とを重合し、未反応モノマーを除去して得られる反応生成物をそのまま使用することができる。

この反応生成物は、未硬化のエポキシ樹脂と混合し、所定の硬化条件を設定することにより、エポキシ樹脂硬化物を得ることができる。

未硬化の前記エポキシ樹脂としては、公知のものを任意に選択することができ、1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を有し、たとえば臭素化エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、ビスフェノールA-エピクロルヒドリン樹脂、多官能性エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等を使用することができる。これらエポキシ樹脂の代表的な例は、ビスフェノールとエ

ピクロルヒドリンとの反応により得られ、次の一般式で表される樹脂であつて、



(式中、 n は 0 または 数中以下の整数である。)

一般に n は 2 または 3 以下、エポキシ当量 170 ~ 300 を有するものが好ましい。さらに、これらエポキシ樹脂に炭素数 3 ~ 10 の脂肪族アルコールのグリシジルエーテルたとえばブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の希釈剤および他の市販のエポキシ希釈剤を加えることも可能である。希釈剤は、通常、エポキシ樹脂の 20 重量部以下の配合量で使用することができる。硬化に際して、未硬化のエポキシ樹脂とこの反応生成物との配合割合として、通常、前記エ

り、さらにこのエポキシ樹脂用硬化剤で未硬化のエポキシ樹脂を硬化すると、ガラス転移点が200℃以上である、耐熱衝撃性の優れたエポキシ樹脂用硬化物を得ることができる。この発明のエポキシ樹脂用硬化剤により、耐熱衝撃性の要求される電子部品、塗料、接着剤に好適なエポキシ樹脂を提供することもできる。

【实施例】

次にこの発明の実施例および比較例によりこの発明を更に具体的に説明する。

(実施例 1 ~ 3)

ジシクロペンタジエン150gと無水マレイン酸150gとキシレン90gとを1リットルのオートクレープに装填し、真空雰囲気下に、260℃で3時間共重合反応を行なった。

反応終了後、キシレンおよび未反応物を減圧除去して288gの反応生成物を得た。この未反応生成物の数平均分子量は1450であり、酸価は466であった。

次いで、ビスフェノール型環状エポキシ樹脂

ポリシ樹脂 100 重量部に対して、前記反応生成物は 50 ~ 200 重量部、特に好ましくは 80 ~ 130 重量部である。

前記硬化条件は、たとえば温度100~200℃で1~3時間加熱することが挙げられる。

また、硬化に際し、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、エタノールアミン等の硬化促進剤を配合しても良い。

硬化反応により得られるエポキシ樹脂硬化物は、そのガラス転移点が200℃以上であるので、耐熱衝撃性等の良好な熱的特性が要求される。たとえば、焼付け塗料、接着剤、電子機器における各種部品の封止部材、プリント配線基板等の素材として好適に使用される。

【效 果】

この発明では、ジシクロペンタジエンと無水マ
レイン酸との共重合反応により得られる反応生成
物単品をエポキシ樹脂の硬化剤として初めて使用
するものであり、製造および取り扱いが容易であ

【商品名；エピコート828、シェル化学（株）
社製】100重量部と第1表に示す割合の前記反
応生成物と硬化促進剤であるトリス（ジメチルア
ミノメチル）フェノールとを混合して170℃で
2時間、硬化反応を行ない、エポキシ樹脂用硬化
物を得た。

このエポキシ樹脂用硬化物につき、JIS K 6911 に準拠して曲げ強度および曲げ弾性率を測定し、動的粘弾性測定法によりガラス転移点を測定した。

その結果を第1表に示す。

(比較例 1、2)

前記実施例 1～3 で使用したのと同じエポキシ樹脂と第 1 表に示す種類および配合量の硬化剤とを混合した外は、前記実施例と同様にした。

結果を第1表に示す。なお、硬化剤を第1表に示す配合量よりもさらに多く配合してもその効果がなかった。

昭和60年6月27日

第1表

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
未硬化エポキシ樹脂(重量部)		100	100	100	100	100
硬化剤	反応生成物(重量部)	130	100	80	-	-
	無水マレイン酸(重量部)	-	-	-	52	-
	無水フタル酸(重量部)	-	-	-	-	85
硬化促進剤(重量部)		1	1	1	1	1
評価値	曲げ強度 KG/cm ²	1000	980	878	1100	1000
	曲げ弾性率 KG/cm ²	26300	25800	25800	26800	25800
	ガラス転移点 ℃	220	218	205	125	150

特許出願人 出光石油化学株式会社
代理人 弁理士 福村直樹



特許庁長官 殿

1 事件の表示

昭和60年特許願第43084号

2 発明の名称

エポキシ樹脂用硬化剤

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号

名称 出光石油化学株式会社

代表者 大和 丈夫

4 代理人

住所 東京都新宿区西新宿6丁目3番2号

唐川ビル2階

電話 03-342-4737

氏名 弁理士(8759) 福村直樹



5 補正命令の日付 なし：自発

6 補正により増加する発明の数 0

7 補正の対価 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8 補正の内容

(1) 明細書の第4ページ最下行に記載の「推定されるもの。」の後に「ジシクロペンタジエンが熱分解して生成するシクロペンタジエンとの共重合体である可能性もある。また」を加入する。

(2) 明細書の第4ページ最下行に記載の「この」を削除する。

(3) 明細書の第5ページ第1行から同ページ第2行に記載の「ジシクロペンタジエンが熱分解して生成する」を「ジシクロペンタジエンまたは」に補正する。

(4) 明細書の第7ページ下から12行目に記載の「数中以下」を「数10以下」に補正する。

(5) 明細書の第9ページ第3行から同ページ第4行、第10ページ第5行および同ページ第7行に記載の「エポキシ樹脂用硬化物」を「エポキシ樹脂硬化物」に補正する。

(6) 明細書の第9ページ第6行に記載の「エポキシ樹脂」を「エポキシ樹脂硬化物」に補正する。